

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-113557

(43)Date of publication of application : 07.05.1993

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333
C09K 19/02
G09F 9/35

(21)Application number : 03-299544

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1991

(72)Inventor : Tabei Tatsuya
Shindo Tadafumi
Maeda Hiromi
Ando Masayuki

(54) LIQUID CRYSTAL/POLYMER COMPOSITE FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily provide a liquid crystal/polymer composite film having responsibility for electric fields and heat which can be used for display and recording of information.

CONSTITUTION: This liquid crystal/polymer composite film features in that the liquid crystal exists as independent particles in an ionizing radiation-curing resin matrix. This composite film is produced by dispersing the liquid crystal in ionizing radiationcuring monomers, oligomers, polymers or mixture of two or more of these with using a compd. having surface active function and then irradiating the dispersion with ionizing radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.06.2000

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3223455

[Date of registration] 24.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-011451

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.07.2000

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-113557

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333		8806-2K		
C 0 9 K 19/02		6742-4H		
G 0 9 F 9/35	3 0 3	7926-5G		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-299544

(22)出願日 平成3年(1991)10月21日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 田部井 達也

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 進藤 忠文

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 前田 靖己

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶／高分子複合膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来技術の問題点を解決し、電界や熱応答性を有し且つ情報の表示や記録を行うことが出来る液晶／高分子複合膜を容易に提供すること。

【構成】 液晶が、電離性放射線硬化樹脂マトリックス中に独立した粒子として存在していることを特徴とする液晶／高分子複合膜、及び電離性放射線硬化性モノマー、オリゴマー、ポリマー或はこれらの2種以上からなる混合物中に、界面活性能を有する化合物を用いて液晶を分散させた後、電離性放射線を照射することを特徴とする液晶／高分子複合膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶が、電離性放射線硬化樹脂マトリックス中に独立した粒子として存在していることを特徴とする液晶／高分子複合膜。

【請求項2】 液晶粒子が、電離性放射線硬化樹脂マトリックスとは異なる樹脂（壁物質）でカプセル化されている請求項1に記載の液晶／高分子複合膜。

【請求項3】 壁物質の樹脂が、電離放射線硬化型である請求項2に記載の液晶／高分子複合膜。

【請求項4】 電離性放射線硬化性モノマー、オリゴマー、ポリマー或はこれらの2種以上からなる混合物中に、界面活性能を有する化合物を用いて、液晶を分散させた後、電離性放射線を照射することを特徴とする液晶／高分子複合膜の製造方法。

【請求項5】 界面活性能を有する化合物が、電離放射線硬化型である請求項4に記載の液晶／高分子複合膜の製造方法。

【請求項6】 電離性放射線硬化性モノマー、オリゴマー或はポリマーが、2官能以上の多官能性化合物である請求項4～5に記載の液晶／高分子複合膜の製造方法。

【請求項7】 電離性放射線硬化性モノマー、オリゴマー及びポリマーの内、少なくとも一種がシリコン系或は弗素系化合物である請求項4～5に記載の液晶／高分子複合膜の製造方法。

【請求項8】 電離性放射線硬化性モノマー、オリゴマー及びポリマーが水溶性である請求項4～5に記載の液晶／高分子複合膜の製造方法。

【請求項9】 電離性放射線硬化性モノマーとして、3官能以上の化合物を用いる請求項4～8に記載の液晶／高分子複合膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、画界や熱応答性を有し且つ情報の表示や記録を行うことが出来る液晶／高分子複合膜及びその製造方法に関し、かかる本発明の液晶／高分子複合膜は、調光パネル、ディスプレイ、記録媒体等に幅広く応用することが出来る。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶ディスプレイは、低消費電力、軽量、薄型等の特徴を有している為、文字や画像の表示媒体として、腕時計、電卓、パソコン、テレビ等に幅広く用いられている。一般的なTＭ及びSＴＮ－液晶ディスプレイは、透明電極を有するガラス板間に所定のシール等が施された液晶セル中に液晶を封入し、更に両面から偏光板でサンドイッチされたものである。しかしながら、従来の液晶ディスプレイは、

（１）２枚の偏光板が必要な為、視野角が狭く、又、輝度が不足している為、高消費電力のバックライトが必要である。

（２）セル厚依存性が大きく、大面積化が困難である。

（３）構造が複雑で、セルへの液晶の封入が困難な為、製造コストが高い等の問題があり、液晶ディスプレイの軽量化、薄型化、大面積化、低消費電力化、低コスト化には限界がある。

【0003】 この様な問題点を解決する液晶表示媒体として、液晶を高分子マトリックスに分散させた液晶／高分子複合膜の応用が期待され、その研究開発が活発化してきた。既に次に示す様な技術が開示されている。液晶／高分子複合膜の製造方法は、主としてエマルジョン法と相分離法に分類することが出来る。エマルジョン法には、ポリビニルアルコール（PVA）を保護コロイドとして液晶を乳化した水溶液から作製する方法（特表昭58-501631号公報）、液晶エマルジョンをラテックスと混合して水溶液から作製する方法（特開昭60-252587号公報）等が挙げられる。一方、相分離法は、更に、液晶とマトリックス樹脂の相分離状態を固定する方法と、膜形成時に液晶をマトリックス樹脂から相分離させる方法に分類することが出来る。

【0004】 相分離状態を固定する方法としては、エポキシ樹脂中に液晶を分散した後、硬化する方法（特表昭61-502128号公報）、UV硬化樹脂中に液晶を分散した後、硬化する方法（特表昭62-2231号公報）が提案されている。膜形成時に液晶を相分離させる方法としては、膜の硬化中に相分離させる方法、溶媒蒸発中に相分離させる方法及び熱可塑性樹脂の冷却過程で相分離させる方法が、特表昭63-501512号公報において開示されているが、更に改良を加えた技術が種々報告されている。硬化中に相分離させる方法としては、液晶とUV硬化樹脂混合系において、UV硬化中に液晶を相分離させる方法（特開昭63-271233号公報、特開平1-252689号公報）、液晶と熱硬化型エポキシ樹脂混合系において、加熱硬化中に液晶を相分離させる方法（特開昭63-287820号公報、特開平1-299022号公報）等がある。溶媒蒸発中に相分離させる方法としては、活性水素基を有するアクリル樹脂をマトリックスとするもの（特開平1-230693号公報）、セルロースアセテートマトリックスとするもの（特開昭63-124025号公報）、液晶と相溶性のない樹脂をマトリックスとするもの（特開昭63-43993号公報）等がある。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】 液晶／高分子複合膜に関する上記従来技術においては、液晶の滲み出し、駆動電圧が高い、コントラストが低い、コーティング適性が低い等の問題点がある。特に、低駆動電圧化を目的として、液晶が連続相であることを特徴とする技術が、特開平1-252689号公報や特開平1-309025号公報に開示されている。しかしながら、エマルジョン法の代表例である特開昭58-501631号公報「カプセルに包含された液晶」及び特開昭62-48789号公報「スメクチック相を有するカプセル化液晶」においても、液晶が完全な独立相

として存在しているとは考えられない。その理由として、特開昭62-48789号公報には、「カプセル化液晶とは、例えば、個々のカプセル又は乾燥した安定なエマルジョンの様な固体媒体中の様なカプセル媒体の個々の容積物に封じ込め又は包含したある量の液晶物質を意味している。しかし、個々の容積物は、一つ以上の通路により互いに連結しているかも知れない。液晶は、個々の容積物及び連結通路の両方に存在するのが好ましい。」旨記載されているからである。

【0006】この様に、「『各々のカプセルの内部容積物は、流動的に一つ以上に連結通路を経由してつながっている。』という記述があり、P.S.Orzaic (J.Appl.Phys., 59(5), 2142(1986)) によれば、「液晶がカプセル化されているよりも、ポリマーマトリックス中に液晶がネットワークを形成していると表現した方が正確である。但し、物性は、液晶が不連続なカプセルとして考えたモデルで説明することが出来る。」ことが示されている。一方、相分離法として開示されている特開昭61-502128号公報、特開昭62-2231号公報及び特表昭63-501512号公報においては、「液晶微小滴は均一な寸法と間隔にある」と表現されているが、実施例によれば、液晶の混合比が少なく、高駆動電圧が必要であり、液晶の混合比が多い場合には、液晶が独立して存在することはないことが容易に推測される。従って、液晶が連続相であることを特徴とした技術が、新規性を有しているとは考えられず、液晶の滲み出しがなく、低駆動電圧化する具体的な技術を開示しているとは言えない。

【0007】従って、駆動電圧を低下させる為には、ポリマーの含有量を低下させる必要があるが、従来の方法では、ポリマーの含有量を減少させると共に液晶が連続相となり、液晶の滲み出しという問題点を生じる。又、膜厚を低下させることによって駆動電圧を下げる方法では、コントラストがつきにくいという問題が生じる。更に、従来の方法では、液晶粒子の大きさを制御することが出来ない為、粒子径分布が大きく、粒子によって駆動電圧が異なり、急峻な立ち上がり期待出来ない。しかも、コントラストに大きな影響を及ぼす液晶とポリマーマトリックス界面の面積が小さく、膜厚の減少によってコントラスト比が低下するという問題が生じる。又、従来の高分子マトリックスは、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリチオール、UV硬化樹脂等、耐水性、熱安定性に劣っていたり、分子運動性が高く、デバイスとして用いる場合の信頼性、安定性に欠けるだけでなく、電気光学効果(例えば応答性)にも問題がある。更に、液晶/高分子複合膜の散乱機構の一つとして、液晶とマトリックス高分子の屈折率のミスマッチングが挙げられているが、上述した高分子マトリックスと液晶との屈折率の差は十分ではなく、コントラスト低下の一つの原因となっている。

【0008】コーティング適性についても、液晶が完全にポリマーによって包含されていない。即ち、エマルジョンになっていない為、粘度のコントロールが困難で、透明電極に対する濡れ性が悪く、安定した膜を形成することは出来ない。これらの問題点を解決する方法として、特開平1-203494号公報に、液晶のマイクロカプセル化が開示されている。ここでは、次に示す様な一般的な化学的作製法、物理的作製法及び物理的・機械的作製法を用いることが出来ること記載されている。化学的作製法としては、界面重合法、in situ 重合法、液中硬化被覆法(オリフィス法)等が挙げられ、物理的作製法としては、コアセルベーション法、界面沈殿法(液中沈殿法、液中乾燥法、二次エマルジョン法)、融解分散法、内包物交換法、粉圧法が挙げられる。物理的・機械的作製法としては、スプレードライグ法、気中懸濁被覆法、真空蒸着被覆法、無機物質壁カプセル化法、静電気的合体法、高速度流中衝突法等が挙げられる。

【0009】界面重合法は、重合剤又は重合反応する様な二種のモノマーとして、水溶性のものと油溶性のものを選択し、いずれかを分散させ、その界面で反応させる方法である。in situ 重合法は、核材の内又は外的一方からリアクタント(モノマー、開始剤)を供給し、核表面で反応させる方法である。液中硬化被覆法は、予め核材を壁膜剤でカプセル化した後、その壁膜を硬化液中で硬化する方法である。コアセルベーション法は、水溶液系でも、有機溶媒系でも用いることが出来る。水溶液系では、溶解性の減少により相分離を生じさせる単純コアセルベーション法、電気的相互作用により相分離させる複合コアセルベーション法を用いることが出来る。有機溶媒系では、溶解性や温度等の変化による相分離現象を利用する。界面沈殿法は、激しい反応や急激なpH変化等を伴わない穏和な条件でカプセル化可能な方法で、例えば、核材水溶液を疎水性高分子溶液中に分散させた後、更に、保護コロイド溶液に分散させるものである。融解分散法は、壁膜材として、ワックスやポリエチレンの様なろう状物質を用いるもので、加熱下、核材をろう状物質で液中に分散した後冷却する方法である。

【0010】物理的・機械的作製法は、核材である液晶が常温で液状である為、固体にしか適用出来ない気中懸濁被覆法、真空蒸着被覆法を用いることは出来ない。しかしながら、液晶は常温で液状である為、特に、駆動電圧、コントラスト、コーティング適性に大きな影響を及ぼす粒子径及びその分布を制御する為には、上述した一般的な方法をそのまま転用することは困難である。従って本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、電気的・熱応答性を有し且つ情報の表示や記録を行うことが出来る液晶/高分子複合膜を容易に提供することである。

【0011】

【問題点を解決する為の手段】上記目的は以下の本発明

によって達成される。即ち、本発明は、液晶が、電離性放射線硬化樹脂マトリックス中に独立した粒子として存在していることを特徴とする液晶／高分子複合膜、及び電離性放射線硬化性モノマー、オリゴマー、ポリマー或はこれらの2種以上からなる混合物中に、界面活性能を有する化合物を用いて、液晶を分散させた後、電離性放射線を照射することを特徴とする液晶／高分子複合膜の製造方法である。

【0012】

【作用】本発明は、界面活性能を有する化合物、更に好ましくは電離性放射線硬化型界面活性化合物を用いて、液晶を電離性放射線硬化型樹脂組成物中に分散させた後、電離性放射線照射することによって、前記従来技術の問題点を解決し、電界や熱応答性を有し且つ情報の表示や記録を行うことが出来る液晶／高分子複合膜を容易に提供することが出来る。かかる本発明の液晶／高分子複合膜は、調光パネル、ディスプレイ、記録媒体等に幅広く応用することが出来る。

【0013】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明で用いられる界面活性能を有する樹脂としては、部分鹸化ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、2-ヒドロキシエチルアクリレート-ブチルアクリレート共重合体、スチレンスルホン酸ソーダ-オクチルアクリレート共重合体、2-スルホエチルメタクリレート-ヘキシルアクリレート共重合体等の親水性基と疎水性基とを有する樹脂であれば全て用いることが出来る。特に好ましくは、反応性を有する界面活性剤で、市販されているイオン性、ノニオン性の反応性界面活性剤を用いることが出来る。例えば、これらの具体例としては、ニューフロンティアN-17E、N-250Z、N-280A、A-229E或はH-3355N、H-3355S(以上第一工業製薬製)、スチレンスルホン酸ソーダ、2-スルホエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、2-アクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-メタクロキシエチルトリメチルアンモニウムメトキシサルフェート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。好ましくは2官能以上の界面活性剤を混合する方が良い。又、ラジカル反応性保護コロイドは、親水性基と疎水性基を有するポリマーの側鎖にラジカル反応性基を導入したもの。例えば、(部分鹸化)ポリビニルアルコールの水酸基に(メタ)アクリロイル基を導入したもの等、付加重合性二重結合を有するものならばどの様なものでも使用することが出来る。

【0014】本発明で用いられる電離放射線硬化型モノマー、オリゴマー、ポリマーとしては、一般に市販されているものが全て用いられる。高分子マトリックスの安定性、耐久性を考慮すれば、2官能以上、更に好ましくは3官能以上のものを用いることが望ましい。又、液晶と高分子マトリックスとの屈折率の差に基づく光散乱機構を用いた表示素子に用いる場合には、液晶の異常光屈折率との差が大きく、液晶との極性が大きく異なるシリコン系及び弗素系の電離放射線硬化型樹脂を用いることが、コントラストの向上及び安定した液晶滴の形成という観点から好ましい。

【0015】本発明で用いられる液晶は、特に限定されるものではなく、ネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶等いずれも用いることが出来る。要求される電気光学効果に適した液晶が、マトリックス高分子及び壁膜剤との組合せで用いることが出来る。これらの材料は、液晶材料100重量部当たり、界面活性能を有する樹脂或は反応性界面活性剤(及び/又は保護コロイド)が少ない程好ましいが、これらと電離放射線硬化性樹脂を合計した重量として5~100重量部の割合で使用することが好ましい。このうち、界面活性能を有する樹脂等は、その界面活性能によって用いる量は大きく異なるが、0.1~50重量部の割合で使用することが出来る。この様に要求される電気光学効果に適した組成で混合維持し、液晶滴を形成させた後、電子線の照射で構造を固定する。この場合、光重合開始剤を用いたUVによっても、硬化可能であるが、UV透過性、光開始剤の残存、赤外線による加熱効果等の問題点があり、電子線、γ線等の様な低温硬化、高透過性のものの方が好ましい。又、コーティング適性を考慮して、溶剤で希釈する事も出来るが、残留溶剤、ラミネート加工性という観点から、低粘度モノマーで希釈した無溶剤の方が好ましい。コーティング方式は、通常のロールコーティング、グラビアコーティング、ブレードコーティング等を用いることが出来る。電離放射線としては最も電子線が好ましく、例えば、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロノ型、高周波型等の各種電子線加速機から放出される50~1,000KeV、好ましくは100~300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用される。

【0016】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

電離放射線硬化樹脂としてジメチルシロキサン骨格のウレタンアクリレートを次の様に合成した。イソホロンジイソシアネート2モルに過量のジラウリン酸ジ-n-ブチルスズを加え、60℃に保った状態で、両末端に水

酸基を有するシリコーン（KF-6001、信越化学工業製）1モルを滴下した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート（S-2）を滴下して、目的とするウレタンアクリレート（S-2）を得た。このS-2の20部に、単官能シリコンアクリレート（X-22-5002、信越化学工業製）20部を混合し、反応性界面活性剤（ニューフロンティアA229A）を10部加えた。そこに、ネマチック液晶（E-44、メルク・リミテッド社製）60部を加えて超音波分散した。この様にして得られた樹脂組成物を電子線5Mrad照射することによって、シリコン樹脂マトリックスに液晶が独立して粒子を形成した液晶／高分子複合膜を作製することが出来た。上記で得られた複合膜は、優れた電気化学特性＊

＊（透過率－電圧曲線）を示し、液晶の滲み出しがなく、安定性に優れていた。

【0017】

【発明の効果】本発明によって、液晶は極めて薄い壁膜でカプセル化されると共に、界面活性剤の使用による粒子径及びその分布が制御され、液晶の滲み出しもなく、電界や熱等による光変調機能に優れた、即ち、低駆動電圧、高コントラスト比等を有する膜が、安定したコーティングによって得られる。又、電離性放射線硬化樹脂がマトリックス高分子となる為、安定性、耐久性に優れた膜となり、生産性という観点からも、無溶剤型の瞬間硬化が可能である点で優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 雅之

東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号

大日本印刷株式会社内